

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

24/5

854

PCT/JP00/07982  
09/869864  
09.03.01日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENTJP00/7982  
#5

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

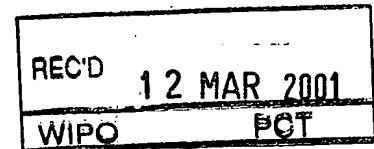
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 3月30日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-094904

出 願 人  
Applicant (s):

鐘淵化学工業株式会社

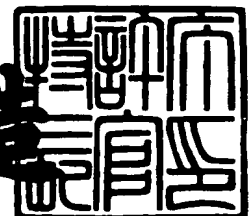
EJKU

PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 4月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3029316

【書類名】 特許願  
【整理番号】 KEN-3904  
【提出日】 平成12年 3月30日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G02B 5/30  
G02F 1/1335 510  
C08J 5/18

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業（株）

【氏名】 田中 滋

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業（株）

【氏名】 川端 裕輔

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業（株）

【氏名】 淡路 弘

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

特 2 0 0 0 - 0 9 4 9 0 4

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 延伸フィルム及びそれを用いた偏光子保護フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 側鎖に置換または非置換イミド基を有する熱可塑性樹脂、および (B) 側鎖に置換または非置換フェニル基とニトリル基を有する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物からなるフィルムを少なくとも一方向に延伸したフィルムであって、フィルムの平面方向の位相差が実質的にないことを特徴とする延伸フィルム。

【請求項 2】 フィルムの厚み方向の位相差が実質的にないことを特徴とする請求項 1 に記載の延伸フィルム

【請求項 3】 フィルムの耐揉疲労が 30 回以上であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の延伸フィルム。

【請求項 4】 フィルムの引裂伝播強度が、 $150\text{ gf/mm}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の延伸フィルム。

【請求項 5】 フィルムのガラス転移温度が  $130^{\circ}\text{C}$  以上であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載の延伸フィルム

【請求項 6】 請求項 1 ないし請求項 5 のいずれかに記載の延伸フィルムを用いてなる偏光子保護フィルム

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定の熱可塑性樹脂からなる、光学的特性に優れた透明な延伸フィルム及びそれを用いてなる偏光子保護フィルムに関する。さらに詳しくは、透明性に優れ、フィルムの平面方向の位相差と厚み方向の位相差が小さい、少なくとも 1 方向に延伸されたフィルム及びそれを用いてなる偏光子保護フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、ノート型パソコン、ワードプロセッサ、携帯電話、携帯情報端末等の小

型化・薄型化・軽量化にともない、これらの電子機器に軽量・コンパクトという特長を生かした液晶表示装置が多く用いられるようになってきている。液晶表示装置には、その表示品位を保つために偏光フィルム等の各種フィルムが用いられている。また、携帯情報端末や携帯電話向けに液晶表示装置を更に軽量化するため、ガラス基板の代わりにプラスチックフィルムを用いた液晶表示装置も実用化されている。

## 【 0 0 0 3 】

液晶表示装置の様に偏光を取り扱う装置に用いるプラスチックフィルムには、光学的に透明である他に光学的な均質性が求められる。更に、ガラス基板をプラスチックフィルムに代えたプラスチック液晶表示装置用のフィルム基板は、複屈折と厚みの積で表される位相差が小さいことが望まれ、更に外部応力などによる位相差の変化が起こりにくい低光弾性係数であることも要求される。

## 【 0 0 0 4 】

液晶表示装置に用いられるプラスチックフィルムとして、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン等のエンジニアリングプラスチックや、トリアセチルセルロース等のセルロース類のプラスチックからなるフィルムが知られている。これらプラスチックフィルムを製造する場合、プラスチックの溶融流動・溶剤乾燥収縮・熱収縮や搬送応力等により成形中のフィルムに各種応力がかかり、得られるフィルムには、応力により誘起される分子配向に起因する位相差が残存する。そのため必要に応じ熱アニール等のフィルムに対する特別な処理を施し残存する位相差を低減させなければならず製造工程が煩雑になるなどの問題がある。更に残存する位相差を低減させたフィルムも、偏光子との貼合せ加工時の変形や偏光板とした後の変形の応力により引き起こされる分子の配向により新たな位相差を生じるため、品質の安定性上問題となる。

## 【 0 0 0 5 】

これらの問題を解決するため、より分極の小さい、すなわち、分子の配向による位相差が発現しにくいプラスチックフィルムを得ることが試みられており、シクロオレフィン系フィルムや、マレイミド成分を有するオレフィン系フィルムが提案されている。

## 【 0 0 0 6 】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら上記シクロオレフィン系フィルムや、マレイミド成分を有するオレフィン系フィルムは、フィルムの平面方向の位相差は比較的小さいが、厚み方向の位相差は大きいため、大画面や広視野角用の液晶表示装置への使用が制限される。また、配向複屈折が比較的小さいため、相対的に分子の配向による位相差は発現しにくい、延伸加工等により分子を強く配向させると位相差が大きくなる、すなわち偏光子保護フィルム等の光学用途に使用できなくなるという問題があった。更に、シクロオレフィン系フィルムや、マレイミド成分を有するオレフィン系フィルムは、脆いため、裂けやすい、割れやすい等取り扱い難いことが問題となっていた。

## 【 0 0 0 7 】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明者等は鋭意研究の結果、特定の組成を有する樹脂組成物からなるフィルムは、延伸によってフィルム伸び率や引裂伝播強度、耐揉疲労等の機械的強度を向上させても、フィルムの平面方向および厚み方向に位相差が実質的に発生しないことを見だし本発明に至った。

## 【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明は、（A）側鎖に置換または非置換イミド基を有する熱可塑性樹脂、および（B）側鎖に置換または非置換フェニル基とニトリル基を有する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物からなるフィルムを少なくとも一方向に延伸したフィルムであって、フィルムの平面方向の位相差が実質的にないことを特徴とする延伸フィルムを提供する。

## 【 0 0 0 9 】

さらに、本発明によれば、フィルムの厚み方向の位相差が実質的にない延伸フィルムが提供される。

## 【 0 0 1 0 】

本発明の延伸フィルムの好ましい特性として、耐揉疲労は30回以上、引裂伝播強度は150 gf/mm以上、ガラス転移温度は130℃以上である。



## 【 0 0 1 1 】

他の側面において、本発明は、前記の延伸フィルムを用いてなる偏光子保護フィルムを提供する。

## 【 0 0 1 2 】

## 【発明の実施の形態】

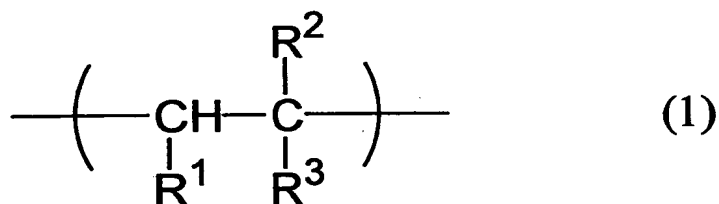
本発明の延伸フィルムは、（A）側鎖に置換または非置換イミド基を有する熱可塑性樹脂、および（B）側鎖に置換または非置換フェニル基とニトリル基を有する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物から作られる。

## 【 0 0 1 3 】

本発明に用いられる熱可塑性樹脂（A）は、好ましくは、少なくとも1種のオレフィン（アルケン）から誘導される繰り返し単位と少なくとも1種の置換あるいは非置換マレイミド構造を有する繰り返し単位とを含有する共重合体（二元もしくはそれ以上の多元共重合体）である。特に好ましくは、熱可塑性樹脂（A）は、下記式（1）で表される繰り返し単位と下記式（2）で表される繰り返し単位を含有する。

## 【 0 0 1 4 】

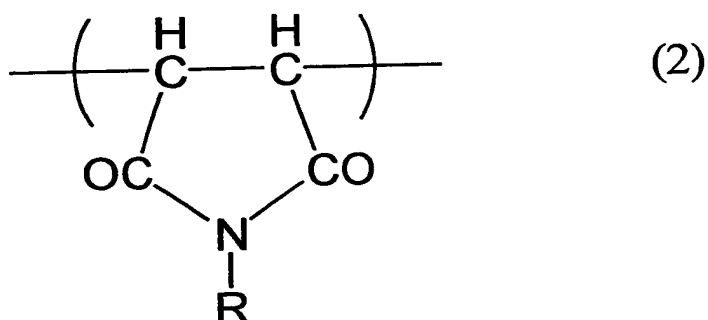
## 【化1】



（ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  は、それぞれ独立に、水素または炭素数1～8のアルキル基を示す。）

## 【 0 0 1 5 】

【化2】

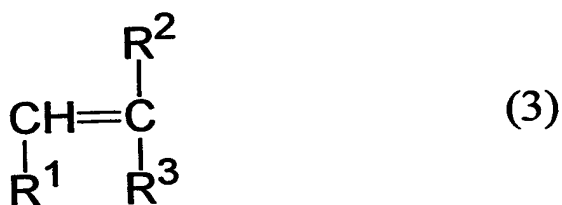


(ここで、Rは、水素、炭素数1～18のアルキル基、または炭素数3～12のシクロアルキル基を示す。)

式(1)の繰り返し単位(オレフィン単位)を提供するオレフィン、下記式(3)：

【0016】

【化3】



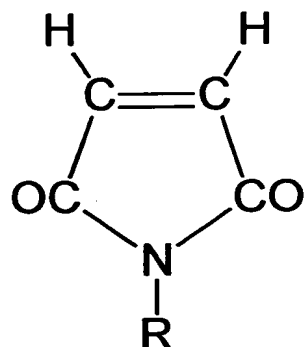
(ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  は、式(1)に同じ。)で表される。そのようなオレフィンの好ましい例を挙げると、イソブテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ヘキセン、2-メチル-1-ヘプテン、1-イソオクテン、2-メチル-1-オクテン、2-エチル-1-ペンテン、2-エチル-2-ブテン、2-メチル-2-ペンテン、2-メチル-2-ヘキセン等である。これらオレフィンは、単独で、あるいは2種以上組合せて用いることができる。

【0017】

上記式(2)の繰り返し単位(マレイミド単位)は、対応するマレイミド化合物から誘導することができる。そのようなマレイミド化合物は、下記式(4)：

【0018】

【化 4】



(4)

(ここで、Rは、式(2)に同じ。)で表される。そのようなマレイミド化合物の好ましい例を挙げると、マレイミド、並びにN-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-n-プロピルマレイミド、N-i-プロピルマレイミド、N-n-ブチルマレイミド、N-i-ブチルマレイミド、N-s-ブチルマレイミド、N-t-ブチルマレイミド、N-n-ペンチルマレイミド、N-n-ヘキシルマレイミド、N-n-ヘプチルマレイミド、N-n-オクチルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-ステアリルマレイミド、N-シクロプロピルマレイミド、N-シクロブチルマレイミド、N-シクロペンチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-シクロヘプチルマレイミド、N-シクロオクチルマレイミド等のN-置換マレイミドである。これらマレイミド化合物は、単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。マレイミド化合物としては、N-置換マレイミド(式(4)において、Rが水素以外の基)が特に好ましい。

【0019】

本発明の熱可塑性樹脂(A)は、上記オレフィンとマレイミド化合物とをそれぞれ自体既知の重合方法により重合させることにより製造することができる。この重合には、グラフト重合も含まれる。あるいは、本発明の熱可塑性樹脂(A)は、上記オレフィンとマレイン酸とを常法に従って重合させて前駆重合体を製造し、これにアミン化合物を反応させて前駆重合体のマレイン酸部位をイミド化させることによっても製造することができる。その場合に使用するアミン化合物としては、上記式(2)のマレイミド単位におけるイミド部位に対応するアミンが含ま

れ、より具体的には、式  $R-NH_2$ （ただし、 $R$ は、式（2）に同じ。）で表されるアミン化合物、例えばメチルアミン、エチルアミン、 $n$ -プロピルアミン、 $i$ -プロピルアミン、 $n$ -ブチルアミン、 $s$ -ブチルアミン、 $t$ -ブチルアミン、シクロヘキシルアミン等のアルキルアミンやアンモニアの他、ジメチル尿素、ジエチル尿素等を好ましく例示することができる。この場合にも、上記式（1）の繰り返し単位と式（2）の繰り返し単位を有する共重合体を得られる。

## 【0020】

本発明の熱可塑性共重合体（A）は、上記オレフィン単位とマレイミド単位以外に、第3成分として、他の共重合性単量体を1種以上含有することができる。そのような共重合性単量体には、アクリル酸メチルやアクリル酸ブチルのようなアクリル酸エステル単量体、メタクリル酸メチルやメタクリル酸シクロヘキシルのようなメタクリル酸エステル単量体、酢酸ビニル等のビニルエステル単量体、メチルビニルエーテルのようなビニルエーテル単量体等のビニル単量体、並びに無水マレイン酸のような不飽和二重結合を有する酸無水物等が含まれる。これら第3成分は、2種以上を組み合わせる用いることができる。第3成分を光学的特性を損なわない程度に含有させることにより、熱可塑性共重合体（A）の耐熱性を向上させたり、機械的強度を増大させたりすることができる。

## 【0021】

本発明の熱可塑性共重合体（A）は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体、交互共重合体のいずれであってもよいが、交互共重合体であることが好ましい。本発明の熱可塑性共重合体（A）は、より好ましくは、マレイミド単位として、式（2）における $R$ がメチル基、エチル基、イソプロピル基およびシクロヘキシル基から選ばれたアルキル基である少なくとも1種のマレイミド単位を含有し、オレフィン単位として、式（1）における $R^1$ が水素であり、 $R^2$ および $R^3$ がそれぞれメチル基である少なくとも1種のオレフィン単位を含有する共重合体である。さらに好ましくは、本発明の熱可塑性共重合体（A）は、マレイミド単位として $N$ -メチルマレイミド単位を含有し、オレフィン単位としてイソブチレン単位を含有する。本発明の熱可塑性共重合体（A）は、 $N$ -置換マレイミドとイソブテンとの交互共重合体であることが特に好ましい。

## 【 0 0 2 2 】

本発明の熱可塑性共重合体（A）において、マレイミド単位の含有率は、30モル%以上80モル%未満であることが好ましい。マレイミド単位の含有率がこの範囲を逸脱すると、得られるフィルムの耐熱性や機械的強度が損なわれるおそれがある。マレイミド単位の含有率は、より好ましくは、40モル%以上60モル%以下である。第3成分は、これを添加する場合には、その含有率が5モル%以上30モル%以下であることが好ましい。熱可塑性共重合体（A）の残りは、オレフィン単位である。本発明の熱可塑性共重合体（A）は、マレイミド単位とオレフィン単位とを主成分（好ましくは、マレイミド単位とオレフィン単位との合計が、熱可塑性共重合体（A）の70モル%以上）として含むことが特に好ましい。また、本発明の熱可塑性共重合体（A）は、 $1 \times 10^4$  以上  $1 \times 10^5$  以下の重量平均分子量を有することが好ましい。

## 【 0 0 2 3 】

さらに、本発明の熱可塑性共重合体（A）は、ガラス転移温度が好ましくは80℃以上、より好ましくは100℃以上、さらに好ましくは130℃以上であるような耐熱性を示すことが好ましい。

## 【 0 0 2 4 】

本発明のオレフィン-マレイミド共重合体は、既述のようにそれ自体既知の方法で製造することができ、例えば特開平5-59193号公報、特開平5-195801号公報、特開平6-136058号公報および特開平9-328523号公報に記載されているように、オレフィンとマレイミド化合物とを直接共重合させたり、その一方の重合体に他方をグラフト共重合したり、あるいは前述した前駆重合体に対してアミン化合物を反応させてイミド結合を導入することによって製造することができる。

## 【 0 0 2 5 】

次に、本発明に用いられる熱可塑性樹脂（B）は、好ましくは、不飽和ニトリル化合物から誘導される繰り返し単位（ニトリル単位）とスチレン系化合物から誘導される繰り返し単位（スチレン系単位）とを含む共重合体（二元もしくは以上の多元共重合体）である。

## 【 0 0 2 6 】

上記の好ましい共重合体 (B) を構成する不飽和ニトリル化合物の好ましい例を挙げると、アクリロニトリルやメタクリロニトリルのような  $\alpha$  - 置換不飽和ニトリル、フマロニトリルのような  $\alpha$  ,  $\beta$  - 二置換オレフィン性不飽和結合を有するニトリル化合物である。

## 【 0 0 2 7 】

上記の好ましい共重合体 (B) を構成するスチレン系化合物としては、スチレン、ビニルトルエン、メトキシスチレンまたはクロロスチレン等の非置換または置換スチレン系化合物や、 $\alpha$  - メチルスチレン等の  $\alpha$  - 置換スチレン系化合物を用いることができる。

## 【 0 0 2 8 】

本発明の熱可塑性共重合体 (B) は、上記ニトリル単位とスチレン系単位以外に、第 3 成分として、他の共重合性単量体を含有していてもかまわない。そのような第 3 成分には、好ましくは、ブチルアクリレート等のアクリル系単量体、エチレンやプロピレン等のオレフィン系単量体が含まれ、これら単量体を 1 種または 2 種以上を共重合させることにより、得られたフィルムの可撓性を向上させることができる。また、第 3 成分としては、N - 置換マレイミドを用いることもでき、この N - 置換マレイミド、特にフェニルマレイミドを共重合成分として用いることにより、当該共重合体の耐熱性を向上させることができる。

## 【 0 0 2 9 】

本発明の熱可塑性共重合体 (B) は、これら単量体を直接共重合させることにより得られるが、スチレン系化合物の重合体および不飽和ニトリル化合物の重合体の一方に、他方をグラフト共重合させてもよい。また、ゴム弾性を有するアクリル系重合体にスチレン系化合物および不飽和ニトリル系化合物をグラフト重合させることにより好ましい共重合体を得ることができる。特に好ましい熱可塑性共重合体は、不飽和ニトリル成分としてアクリロニトリルを含有し、スチレン系成分としてスチレンを含有する共重合体である。これら共重合体は A S 樹脂や A A S 樹脂として知られている。

## 【 0 0 3 0 】

本発明の熱可塑性共重合体（B）において、不飽和ニトリル単位とスチレン系単位の比率は、好ましくは、前者が20～50重量%であり、後者が50～80重量%であり、より好ましくは、前者が20～40重量%であり、後者が60～80重量%である。特に、前者が20～30重量%で、後者が70～80重量%の場合は更に好ましい結果を与える。スチレン系化合物やニトリル系化合物の成分がこの範囲を超えると、（A）の熱可塑性樹脂との相溶性が乏しくなり、透明性に優れた延伸フィルムを得ることができないおそれがある。第3成分は、これを添加する場合は、熱可塑性共重合体（B）中の含有率は5重量%以上、30重量%以下であることが好ましい。本発明の熱可塑性共重合体（B）は、不飽和ニトリル単位とスチレン系単位とを主成分（好ましくは、不飽和ニトリル単位とスチレン系単位との合計が、熱可塑性共重合体（B）の70重量%以上）として含むことが特に好ましい。また、本発明の熱可塑性共重合体（B）は、1万ないし50万の重量平均分子量を有することが好ましい。

#### 【0031】

本発明の延伸フィルムは、以上述べた熱可塑性樹脂（A）と熱可塑性樹脂（B）を単に混合することにより得られる樹脂組成物、または両樹脂を熱溶融混練して得られる樹脂組成物から作ることができる。これらの樹脂組成物は、必要に応じて、可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤やフィラー等の公知の添加剤やその他の重合体を含有してもよい。

#### 【0032】

本発明の延伸フィルムは、光線透過率が80%以上であるという優れた透明性を示す。特に、イソブチレンとN-メチルマレイミドとを主成分として含む共重合体（A）と、アクリロニトリルとスチレンとを主成分として含む共重合体（B）とは、驚くべきことに、広い配合割合で良好な相溶性を示し、フィルムとした場合、全光線透過率で85%以上という高透明性を有し、かつヘイズが2%以下である光学フィルムを提供することができる。また、イソブチレン-置換マレイミド系共重合体（A）からなるフィルムは可撓性が乏しく裂けやすいという欠点を有するが、アクリロニトリル-スチレン系共重合体（B）をブレンドすることにより、フィルムの機械的特性を向上させることができる。

## 【 0 0 3 3 】

本発明の延伸フィルムを得るために用いる場合において、熱可塑性樹脂（A）と熱可塑性樹脂（B）は、前者 6 0 ～ 9 5 重量％に対して、後者 5 ～ 4 0 重量％の割合で配合することが好ましい。熱可塑性樹脂（B）が 5 重量％より少ないと、延伸フィルムにした場合、平面方向、厚み方向の位相差が大きくなるおそれがある。また、熱可塑性樹脂（B）の配合率が 4 0 重量％を越えると、得られるフィルムの透明性が損なわれるおそれがある。両樹脂（A）および（B）を上記割合で配合することにより、フィルムの平面方向、厚み方向ともに位相差が極めて小さい延伸フィルムとすることができる。熱可塑性樹脂（A）と熱可塑性樹脂（B）は前者 6 0 ～ 8 0 重量％に対して、後者 2 0 ～ 4 0 重量％の割合で配合することがより好ましく、前者 6 5 ～ 7 5 重量％に対して、後者 2 5 ～ 3 5 重量％の割合は特に好ましい。

## 【 0 0 3 4 】

本発明の延伸フィルムは、上記樹脂組成物からなるフィルムを、少なくとも 1 方向に延伸した延伸フィルムである。

## 【 0 0 3 5 】

上記樹脂組成物を含有してなる未延伸のフィルムの機械的特性を向上させるために可塑剤や可撓性を有する高分子などを添加する方法があるが、ガラス転移温度が低下して耐熱性が損なわれるおそれがある。機械的特性を向上させる他の方法として延伸処理が挙げられるが、従来のフィルムでは延伸処理による位相差の発生が避けられなかった。ところが上記樹脂組成物からなるフィルムは、延伸処理を施しても位相差が発生しないことを見いだした。フィルムの延伸は、テンターを用いた横延伸、ロールを用いた縦延伸や、自由端一軸延伸、及びこれらを逐次組み合わせた、逐次二軸延伸や、縦と横を同時に延伸する同時二軸延伸等、公知の延伸法を用いることができる。

## 【 0 0 3 6 】

本発明の延伸フィルムは、フィルムの平面方向の位相差が実質的にない。具体的には 2 0 n m 以下である。フィルムの平面方向の位相差が 2 0 n m を越えると光学用フィルム、特に位相差フィルムとして用いた場合、液晶表示装置において



光漏れによるコントラスト不良の原因となる。

【 0 0 3 7 】

また、本発明の延伸フィルムは、フィルムの厚み方向の位相差も実質的にないことが好ましく、具体的には  $100\text{ nm}$  以下であることが好ましい。フィルムの厚み方向の位相差が  $100\text{ nm}$  を越えると広い視野角を有する液晶表示装置が得られにくくなり、大画面化が図れなくなる。

【 0 0 3 8 】

本発明の延伸フィルムは、フィルムの耐揉疲労が 30 回以上であることが好ましい。またフィルムの引裂伝播強度が  $150\text{ gf/mm}$  以上である事が好ましい。耐揉疲労や引裂伝播強度が上記範囲外になると、フィルムの製造や加工の際に、割れたり引裂ける原因となるので、その場合は延伸条件で調整すれば良い。勿論、機械的強度の向上のためには、熱可塑性樹脂 (A) と (B) の混合比率やそれぞれの樹脂組成を調整するなどの方法を採用しても良いが、本発明のフィルムにおいては位相差の発生を懸念する必要がないので延伸条件による調整が適している。

【 0 0 3 9 】

延伸しても位相差が実質的に発生しないフィルムを得るには、熱可塑性樹脂 (A) と熱可塑性樹脂 (B) との混合比が重要である。混合比を好適な範囲とする事により、分子の配向による位相差が極めて小さいフィルムを得やすい。好ましい混合比は熱可塑性樹脂 (A) および (B) の種類に依存し、実験的に好ましい範囲を決める必要があるが、N-メチルマレイミドとイソブテンの交互重合体を熱可塑性樹脂 (A) として選択し、アクリロニトリルとスチレンの共重合体 (アクリロニトリル成分 20~30 重量%) を熱可塑性樹脂 (B) として選択した場合の好ましい (A) : (B) の重量比は 60 : 40~80 : 20、より好ましくは、65 : 35~75 : 25 である。この様な組成とすることにより、フィルムの平面方向の位相差が  $20\text{ nm}$  以下、フィルム厚み方向の位相差が  $100\text{ nm}$  以下の実質的に複屈折を示さない延伸フィルムを得ることができる。尚、フィルムの厚み方向の位相差は、フィルム平面方向の最大屈折率を  $n_x$ 、 $n_x$  と直交する方向の屈折率を  $n_y$ 、フィルム厚み方向の屈折率を  $n_z$ 、フィルムの厚みを  $d$  と

したとき、 $((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$ で表される。

## 【 0 0 4 0 】

本発明の延伸フィルムは、フィルムの屈折率や位相差の測定波長依存性も小さいという特徴を有し、光学用途、特に偏光子保護フィルムとして有用である。

## 【 0 0 4 1 】

上記樹脂組成物をフィルム化するためには、公知の方法、例えば、溶融押出し法、インフレーション法、溶液流延法等のいずれをも採用することができるが、溶液流延法が特に好ましい。この方法により、ダイライン等の欠陥がなく、フィルム厚みのバラツキが5%以下と小さく、また位相差の小さい光学的に等方なフィルムを得ることができる。

## 【 0 0 4 2 】

溶液流延法に用いることのできる溶剤は、樹脂材料（樹脂（A）および（B））の種類に応じて、公知の溶剤から選択される。塩化メチレンやトリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素系溶剤は樹脂材料を溶解しやすく、また沸点も低いいため好適な溶剤の一つである。また、ジメチルホルムアミドやジメチルアセトアミド等の極性の高い非ハロゲン系の溶剤も用いることができる。さらに、トルエン、キシレンやアニソール等の芳香族系や、ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフランやピラン等の環状エーテル系、メチルエチルケトン等のケトン系の溶剤も使用可能である。これら溶剤は相互に混合して用いることもでき、また、アルコール等の非溶剤を混合して、溶剤の蒸発速度を制御することも、表面性の優れたフィルムを得るためには好ましい方法である。

## 【 0 0 4 3 】

溶液流延法によりフィルム化する場合、本発明の樹脂（A）および樹脂（B）を前記溶剤に溶解したのち、支持体に流延し、乾燥してフィルムとする。好ましい支持体としては、ステンレス鋼のエンドレスベルトや、ポリイミドフィルムや二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム等のようなフィルムを用いることができる。

## 【 0 0 4 4 】

必要に応じて、予備乾燥したフィルムを支持体から剥離し、さらに乾燥するこ

ともできる。フィルムの乾燥は、一般には、フロート法や、テンターあるいはロール搬送法が利用できる。フロート法の場合、フィルム自体が複雑な応力を受け、光学的特性の不均一が生じやすい。また、テンター法の場合、フィルム両端を支えているピンあるいはクリップの距離により、溶剤乾燥に伴うフィルムの幅収縮と自重を支えるための張力を均衡させる必要があり、複雑な幅の拡張制御を行う必要がある。一方、ロール搬送法の場合、安定なフィルム搬送のためのテンションは原則的にフィルムの流れ方向（MD方向）にかかるため、応力の方向を一定にしやすい特徴を有する。従って、フィルムの乾燥は、ロール搬送法によることが最も好ましい。

## 【 0 0 4 5 】

既述の通り、樹脂組成物を得る方法として、熱可塑性樹脂（A）と熱可塑性樹脂（B）を単に混合することにより樹脂組成物を得る方法や、両樹脂を熱溶融混練して樹脂組成物を得る方法が挙げられるが、フィルム化に先立ち、用いる樹脂組成物を予備乾燥しておくことはフィルムの発泡など、欠陥を防ぐ上で有用である。

## 【 0 0 4 6 】

溶液流延法でフィルムを製造する場合、フィルムに多少の溶剤が残存していても自己支持性を有する程度に乾燥されていれば、その状態で延伸処理を施し、その後乾燥を進めても良い。フィルムの延伸温度及び延伸倍率は、得られたフィルムの引裂伝播強度を指標として適宜調整することができる。

## 【 0 0 4 7 】

好ましい延伸温度の範囲は、一般には、DSC法によって求めたフィルムのガラス転移温度を $T_g$ としたときに、 $T_g$ の $-30^{\circ}\text{C}$ から $+30^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、更に好ましくは $T_g$ の $-20^{\circ}\text{C}$ から $+20^{\circ}\text{C}$ の範囲である。これより高い温度で延伸した場合、得られたフィルムの引裂伝播強度や耐揉疲労の改善が不十分であったり、延伸倍率が過大になりすぎ工業的な実施が困難となるおそれがある。逆に、これより低い温度で延伸した場合、フィルムが裂けるなどの工程上の問題を引き起こす可能性がある。

## 【 0 0 4 8 】

好ましい延伸倍率は、延伸温度にも依存するが、1. 1 倍から3 倍の範囲で選択される。該熱可塑性樹脂 (A) と熱可塑性樹脂 (B) がすでに述べた好ましい組成範囲にあるならば、適当な延伸条件を選択することにより、光線透過率やヘーズを低下させることなくフィルムの延伸が可能である。

## 【 0 0 4 9 】

フィルムの延伸による耐揉疲労の改善は、延伸方向への曲げに対して改善され、引き裂き伝搬強度の改善は、延伸方向に対して直交する方向への引き裂き伝搬強度が改善される。そのため、ロール状フィルムに於いては、フィルム幅方向の引き裂き伝搬強度が改善されたフィルムが必要な場合は縦延伸を行い、フィルムの機械方向 (長手方向) を改善する場合は横延伸を適用することが好ましい。両方向の改善は、逐次二軸延伸又は同時二軸延伸が好ましく、同時二軸延伸は、フィルム平面に均一にこれら機械的特性の改善をすることができるため、特に好ましい。

## 【 0 0 5 0 】

本発明のフィルム厚みは、好ましくは  $20\ \mu\text{m}$  から  $150\ \mu\text{m}$  であり、より好ましくは  $30\ \mu\text{m}$  から  $100\ \mu\text{m}$  である。フィルムのガラス転移温度は  $130^{\circ}\text{C}$  以上が好ましく、 $140^{\circ}\text{C}$  以上はより好ましい。フィルムの光線透過率は、85 % 以上が好ましく、より好ましくは、88 % 以上である。また、フィルムヘーズは2 % 以下が好ましく、より好ましくは1 % 以下である。

## 【 0 0 5 1 】

またフィルム化の際に、必要に応じて少量の可塑剤や熱安定剤、紫外線安定剤等の添加剤を加えても良い。特に熱可塑性樹脂 (A) のイミド含有率が40モル % 以上と高い場合、得られるフィルムは硬く脆くなる傾向にあるため、フィルムの応力白化や裂けを防止する目的で可塑剤を加えることは有効である。

## 【 0 0 5 2 】

好ましい可塑剤を例示すると、フタル酸系可塑剤としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-n-エチルヘキシル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-n-デシル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジ-n-ド

デシル、フタル酸ジイソトリデシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、イソフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、脂肪族二塩基酸系可塑剤としては、アジピン酸ジ-n-デシル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル、リン酸エステル系可塑剤としては、リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸-2-エチルヘキシル、リン酸トリクレジル、エポキシ系可塑剤としては、エポキシ化大豆油、エポキシ化トール油脂肪酸-2-エチルヘキシル、脂肪酸エステル系可塑剤としては、ステアリン酸ブチル、オレイン酸ブチル、塩素化パラフィン、塩素化脂肪酸メチル、高分子系可塑剤としては、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコール安息香酸エステル、エステル基を含有する高分子化合物（アジピン酸、セバシン酸、フタル酸等の二塩基酸と1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール等の重縮合物）等が挙げられる。これら可塑剤の中でも、芳香族基を含まない可塑剤、例えばアジピン酸ジ-n-デシル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル、リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸-2-エチルヘキシル、リン酸トリクレジル、エポキシ化大豆油、エポキシ化トール油脂肪酸-2-エチルヘキシル、ステアリン酸ブチル、オレイン酸ブチル、塩素化パラフィン、塩素化脂肪酸メチル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、あるいはエステル基を含有する高分子化合物（アジピン酸、セバシン酸等の二塩基酸と1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール等の重縮合物）等の可塑剤が好ましい。

## 【 0 0 5 3 】

これらの可塑剤は、可視領域短波長側に吸収を持たないため、位相差の波長依存性に悪影響を与えないため、特に好ましい添加剤である。これら可塑剤は本発明のフィルム100重量部に対して2～20重量部添加される。20重量部を超えると、フィルムの耐熱性が著しく損なわれるおそれがある。

## 【 0 0 5 4 】

本発明の延伸フィルムは、必要によりフィルムの片面あるいは両面にコロナ処理やプラズマ処理等の表面処理を行うことができる。特に、フィルム表面にコーティング加工等の表面処理が施される場合や、粘着剤により別のフィルムがラミネートされる場合は、相互の密着性を上げるための手段として、フィルム表面のコロナ処理は好適な方法である。好ましいコロナ処理の程度は、 $54 \text{ dyn/cm}$ 以上である。

## 【0055】

本発明のフィルムは、そのまま、あるいは各種加工を行い、種々の用途に使用できる。特に優れた透明性、低複屈折性などを利用して光学的等方フィルム、偏光子保護フィルムや透明導電フィルムなど液晶表示装置周辺等の公知の光学的用途に好適に用いることができる。

## 【0056】

本発明の透明フィルムを偏光子保護フィルムとして使用する場合、延伸されたポリビニルアルコールにヨウ素を含有させた偏光子に貼合して偏光板とすることが出来る。

## 【0057】

また、本発明の延伸フィルムの表面には、必要に応じハードコート層などのコーティング層を形成することができる。また、本発明のフィルムは、コーティング層を介して、または、介さずに、スパッタリング法等によりインジウムスズ酸化物系等の透明導電層を形成し、プラスチック液晶表示装置の電極基板やタッチパネルの電極基板として用いることもできる。該コーティング層は厚み $0.1 \mu\text{m}$ から $10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \mu\text{m}$ から $5 \mu\text{m}$ の範囲で形成する事が好ましい。好ましいコーティング層を例示すると、有機系コーティング層としては、メラミンプラスチック系、アクリルプラスチック系、ウレタンプラスチック系、アルキドプラスチック系、含フッ素系プラスチック系であり、また有機-シリコン複合系としては、ポリエステルポリオールやエーテル化メチロールメラミンにアルキルトリアルコキシシラン、テトラアルコキシシランの部分加水分解物を配合したものが挙げられる。また、アミノシランやエポキシシランの部分加水分解物、シランカップリング剤とアルキルトリアルコキシシラン・テトラアルコキシシラ

ンの部分加水分解物、コロイダルシリカとアルキルトリアルコキシシランの加水分解物等のシリコン系材料も好適に用いることができる。これら材料を本発明の延伸フィルムの片面または両面にコーティング後、熱硬化により耐溶剤性皮膜を有するフィルムを得ることが出来る。この時、低温硬化型の触媒を同時に用いることは、フィルムの熱変形を抑制するために好ましい方法である。また多官能アクリレート等のモノマーやオリゴマーに光増感剤を添加し、紫外線や電子線により得られる硬化層も好適に用いることが出来る。該コーティング層には、必要により、各種フィラーを添加することができる。透明導電層を有する本発明の延伸フィルムを抵抗膜式タッチパネルの電極フィルムとして用いた場合、フィラーを添加することにより透明電極間での光の干渉による好ましくないニュートンリングの発生や、透明導電基板同士のブロッキングを防止することができる。好ましいフィラーとしては、ポリメタクリル酸エステル系やポリアクリル酸エステル系、ポリオレフィン系、ポリスチレン系、ジビニルベンゼン系、ベンゾグアナミン系、有機シリコン系等の有機系フィラーあるいはシリカやアルミナ、酸化チタン等の無機系フィラーが使用可能である。一方、フィラーの添加により表示像のギラツキ感を与える事があり、フィラー形状、コーティング剤やコーティング条件の最適化により、J I S K 7 1 0 5 の 6 . 6 記載の方法で 0 . 1 2 5 mm の光学くしを用いて測定した透過像鮮明度を 8 0 % 以上にすることが望ましい。

#### 【 0 0 5 8 】

##### 【実施例】

実施例および比較例に示される各物性値の測定方法を以下に示す。

＜引裂伝播強度＞ 島津製作所製のオートグラフを使用して J I S K 7 1 2 8 (トラウザー法) に従い測定した。尚、測定は平均厚みが  $50 \pm 5 \mu\text{m}$  のフィルムを使用し、引張速度が  $200 \text{ mm/分}$  の条件で行った。また、結果の一覧表における MD 値は、MD 方向に引き裂いた時の数値を示す。

＜耐揉疲労＞ 東洋精機製作所社製、MIT 耐揉疲労試験機 (FOLDING ENDURANCE TESTER) D 型を使用し、J I S C 5 0 1 6 に準拠して測定した。尚、測定は、幅  $15 \text{ mm}$ 、長さ  $200 \text{ mm}$ 、平均厚み  $50 \pm 5 \mu\text{m}$

mの形状のサンプルを使用し、135° 折り曲げ ( $R = 0.38$ ) の条件で行った。また結果の一覧表におけるMD値とは、MD方向に折り曲げたときの数値を示す。

<ガラス転移温度> J I S K 7 1 2 1 に準拠し測定した。

<光線透過率> J I S K 7 1 0 5 - 1 9 8 1 の 5. 5 記載の方法により 5 5 0 nm の光を用いて測定した。

<ヘーズ> J I S K 7 1 0 5 - 1 9 8 1 の 6. 4 記載の方法により測定した。

<平面方向の位相差>顕微偏光分光光度計 (オーク製作所: T F M - 1 2 0 A F T) を用い、測定波長 5 1 4. 5 nm で測定した。

<厚み方向の位相差>顕微偏光分光光度計 (オーク製作所: T F M - 1 2 0 A F T) を用い、5 1 4. 5 nm の測定波長で位相差の角度依存性を測定し、 $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$  を求める。別途フィルムの厚みを測定し、下式を用いて厚み方向の位相差を計算した。

【0059】

$$\text{厚み方向の位相差} = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$$

以下実施例に従って本発明を具体的に説明する。

【0060】

(比較例 1) イソブテンとN-メチルマレイミドから成る交互共重合体 (N-メチルマレイミド含量 50 モル%、ガラス転移温度 157℃) 75 重量部と、アクリロニトリルの含量が 24 重量%であるアクリロニトリル・スチレン共重合体 25 重量部を、塩化メチレン溶液に固形分濃度 15 重量%になるように溶解し、ガラス板上に敷いた二軸延伸PETフィルム上に流延し室温で 60 分放置した。その後フィルムを剥し、4 片固定治具に挟んで、100℃で 10 分間、更に 140℃で 10 分間、160℃で 30 分間の乾燥を行ってフィルムを得た。このフィルムのフィルム平面方向の位相差は 4 nm、厚み方向の位相差は 4 nm、光線透過率は 92%、ヘーズは 0.3%であった。また、ガラス転移温度は 147℃、耐揉疲労はMD方向が 5 回、TD方向が 6 回、引裂伝播強度は、MD方向が 79 gf/mm、TD方向が 76 gf/mmであった。



## 【 0 0 6 1 】

(実施例 1) 比較例 1 と同様の方法で作成したフィルムを、MD 方向に 1 6 0℃で 1. 5 倍に延伸した。このフィルムのヘーズは 0. 4 %、フィルムの平面方向の位相差は 5 n m、厚み方向の位相差は 7 n m であり、耐揉疲労は MD 方向が 5 回、TD 方向が 1 7 3 回、引裂伝播強度は、MD 方向が 6 2 g f / m m、TD 方向が 1 7 7 g f / m m であった。

## 【 0 0 6 2 】

(実施例 2) 比較例 1 と同様の方法で作成したフィルムを、MD 方向に 1 6 0℃で 1. 5 倍延伸した後に、TD 方向に 1 6 0℃で 1. 5 倍延伸した。このフィルムのヘーズは 0. 4 %、フィルムの平面方向の位相差は 4 n m、厚み方向の位相差は 1 1 n m であり、耐揉疲労は MD 方向が 1 6 1 回、TD 方向が 1 3 3 回、引裂伝播強度は、MD 方向が 1 5 1 g f / m m、TD 方向が 1 4 8 g f / m m であった。

## 【 0 0 6 3 】

(実施例 3 ~ 5、比較例 2) アクリロニトリル・スチレン共重合体の重量部数や、延伸条件を代えてフィルムを得た。フィルムの組成や延伸条件を表 1 に、対応するフィルムの特性を表 2 に示した。

## 【 0 0 6 4 】

(比較例 3) 日本ゼオン製ゼオノア 1 4 2 0 R のキシレン溶液 (樹脂濃度 = 3 5 重量%) を調整して、ドープとした。該ドープをバーコーターを用いて、ポリエチレンテレフタレート (帝人製テترون HS、膜厚 1 2 5  $\mu$  m) 上にキャストし、室温で 6 0 分間放置後、さらに 8 0℃で 1 2 間乾燥させて、フィルムを得た ( $T_g = 1 2 7^{\circ}\text{C}$ )。

## 【 0 0 6 5 】

ゼオノアフィルムを MD 方向に 1 5 0℃で 1. 5 倍延伸した。このフィルムのヘーズは 0. 4 %、フィルムの平面方向の位相差が 3 8 n m、厚み方向の位相差が 6 6 n m であり、耐揉疲労は MD 方向が 2 1 6 回、TD 方向が 3 8 9 回、引裂伝播強度は、MD 方向が 1 7 8 g f / m m、TD 方向が 2 1 0 g f / m m であった。

## 【 0 0 6 6 】

【表 1】

	A成分：B成分 (重量比)	B成分中の ニトリル含有単量体含量 (重量%)	延伸条件	
			MD方向	TD方向
比較例 1	75：25	24	—	—
実施例 1	75：25	24	160℃ 1.5倍	—
実施例 2	75：25	24	160℃ 1.5倍	160℃ 1.5倍
実施例 3	70：30	26	150℃ 1.5倍	—
実施例 4	70：30	26	150℃ 1.5倍	150℃ 1.5倍
実施例 5	70：30	26	150℃ 2.0倍	150℃ 2.0倍
比較例 2	100：0	—	170℃ 1.5倍	—
比較例 3	—	—	150℃ 1.5倍	—

## 【 0 0 6 7 】

【表 2】

	ガラス 転移温度 (℃)	フィルム 厚み ( $\mu\text{m}$ )	光線透過率 (%)	ヘーズ (%)	平面方向の 位相差 (nm)	厚み方向の 位相差 (nm)	引裂伝播強度 (gf/mm) MD/TD	耐揉疲労 (回) MD/TD
比較例 1	147	50	92	0.3	4	4	79/76	5/6
実施例 1	147	47	92	0.4	5	7	62/177	5/173
実施例 2	147	46	92	0.4	4	11	151/148	161/133
実施例 3	141	52	92	0.4	4	9	90/169	12/215
実施例 4	141	48	91	0.5	4	22	183/132	205/148
実施例 5	141	49	91	0.5	4	32	172/163	199/205
比較例 2	157	50	93	0.5	190	201	68/123	3/101
比較例 3	127	50	92	0.4	38	66	178/210	216/389

## 【 0 0 6 8 】

## 【発明の効果】

本発明の特定の熱可塑性樹脂からなる少なくとも 1 方向に延伸したフィルムは、フィルムの平面方向及び厚み方向の位相差が極めて小さく、更に機械的特性に優れる光学フィルムを与える。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フィルム平面方向および厚み方向の位相差が極めて小さく、機械的特性に優れる透明延伸フィルムを得る。

【解決手段】 (A) 側鎖に置換または非置換イミド基を有する成分からなる熱可塑性樹脂、および (B) 側鎖に少なくとも置換または非置換フェニル基とニトリル基を有する熱可塑性樹脂を含有するフィルムを少なくとも 1 方向に延伸することにより得る。

【選択図】 なし

特2000-094904

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名	鐘淵化学工業株式会社